Prix Laroze 1910

Mémoire présenté pour le

Prix Laroze

par Pierre Camboulives



Action

des Vapeurs de Tétrachlorure de Carbone sur les anhydrides et les oxydes et sur quelques composés naturels

ACTION

des vapeurs de tétrachlorure de Carbone

SUR LES ANHYDRIDES ET LES OXYDES

ET SUR QUELQUES COMPOSÉS NATURELS

HISTORIQUE

Les oxydes qui résistent à l'action du chlore seul peuvent être transformés en chlorures, si on les mélange préalablement avec du charbon. Oersted (1) a le premier, en 1824, réussi à préparer de cette façon le chlorure d'aluminium et, depuis lors, de nombreuses applications de sa méthode ont été faites.

Cette méthode donne de bons résultats, lorsque le chlorure qui se forme est volatil; car, même s'il reste après l'opération un excès de charbon ou d'oxyde non transformé, le chlorure produit est facilement séparé.

Si au contraire le chlorure est fixe, elle est moins satisfaisante; le composé chloré est souillé de charbon et souvent aussi d'oxyde inaltéré.

En 1887, Meyer (2) eut l'idée, pour éviter ces incon-

(1) Oersted. Oversigt over det K. Danske Videnskabernes Selskabs Forhandlingar og dots Metlemmers Arbeider, fra 31 mai 1824 til 31 mai 1825 et extrait par Wohler. *Annales de chimie et de physique* (2), t. 37, p. 66, 1828.

(2) Meyer. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft t. 20, p. 261, 1887.

vénients, de faire intervenir le carbone dans une combinaison gazeuse au lieu de l'employer à l'état solide ; il choisit comme produit carboné le tétrachlorure de carbone CCl^4. L'oxyde à transformer contenu dans une nacelle de porcelaine était chauffé au rouge dans un tube de verre ou de porcelaine, la vapeur de tétrachlorure de carbone était entraînée par un courant de gaz inerte ; ce gaz servait aussi au début de l'opération à chasser l'air de l'appareil ; l'alumine fut ainsi complètement transformée en chlorure. Meyer étudia cette réaction et la signala comme s'appliquant aux oxydes de magnésium, de cérium, de glucinium, sans insister cependant sur la préparation des chlorures correspondants. La silice, la zircone et l'anhydride borique résistaient selon lui à l'attaque par le tétrachlorure de carbone.

Dans l'action de ce composé chloré sur l'alumine, Meyer a signalé la formation de chlore, d'anhydride carbonique et d'oxychlorure de carbone.

En France, à la même époque, Demarçay (1) d'une part et Quantin (2) de l'autre obtenaient des résultats à peu près semblables.

Demarçay observa la transformation en chlorures des oxydes de chrome, d'aluminium, de titane, de niobium et de tantale. Il opérait toujours à température relativement basse. Il décrivit surtout avec détails l'action du tétrachlorure de carbone sur l'acide niobique en précisant la température à laquelle se produisait l'attaque. Il constata que pour ce composé la transformation en

(1) Demarçay. *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, tome 104, p. 111, 1887; tome 104, p. 223, 1887.

(2) Quantin. *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, tome 106, p. 1074, 1888.

chlorure sous l'influence des vapeurs de tétrachlorure de carbone pouvait s'effectuer déjà, quoique lentement vers 220° dans la naphtaline bouillante. La réaction était suffisamment rapide et permettait de préparer aisément le chlorure de niobium à 440°.

Demarçay étudia aussi d'une façon approfondie, l'action du tétrachlorure de carbone sur l'oxyde de titane. Il opérait dans ce cas, dans des tubes scellés chauffés dans un bain de soufre. Il observa la production facile du chlorure de titane avec formation d'un corps intermédiaire, de couleur jaune, l'oxychlorure de titane qui disparaissait par un excès de tétrachlorure de carbone d'après la réaction :

$$\begin{aligned} Ti\,O^2 + CCl^4 &= Ti\,OCl^2 + COCl^2 \\ 2\,Ti\,OCl^2 + CCl^4 &= 2\,Ti\,Cl^4 + CO^2 \\ Ti\,OCl^2 + CCl^4 &= Ti\,Cl^4 + COCl^2 \end{aligned}$$

Comme Meyer, Demarçay ne put attaquer nettement la silice ; il obtint seulement des traces de chlorure de silicium ; en faisant intervenir une température plus élevée, le résultat fut identique et la majeure partie du tétrachlorure de carbone fut transformée en chlore et en chlorure de Julin $C^6\,Cl^6$.

Les zircons furent simplement purifiés et blanchis par les vapeurs chlorées.

Dans les réactions s'effectuant à basse température Demarçay a signalé la formation de gaz phosgène $COCl^2$ et d'anhydride carbonique, alors que dans celles exigeant une température relativement élevée il se produirait toujours un peu de chlore.

La même année, en 1887, Quantin (*loc. cit.*) étendit

les expériences aux oxydes de cobalt, de nickel, de tungstène et de molybdène. Avec l'anhydride tungstique il prépara, par l'action du tétrachlorure de carbone, les deux oxychlorures.

Avec l'anhydride molybdique, en même temps que l'oxychlorure, il se produisait du chlorure de molybdène qui donnait en se dissolvant dans le chlorure de carbone en excès une liqueur rouge sang.

L'oxyde d'urane conduisait de même à un mélange de chlorure et d'oxychlorure.

Ce chimiste essaya en outre sur divers oxydes l'action d'un mélange de chlore et de tétrachlorure de carbone; pour les oxydes d'aluminium, de fer et de cobalt, la chloruration se fit avec production d'étincelles.

Quant à l'action du tétrachlorure de carbone seul il l'étendit à certains composés autres que les oxydes. Le phosphate de fer soumis ainsi à l'expérience fut transformé en perchlorure de phosphore et perchlorure de fer. Nous verrons plus loin que cette réaction est totale et qu'elle a été appliquée au dosage de l'acide phosphorique par Jannach et W. Jilke. (Voir p. 14).

La phosphate de calcium ne put être entièrement attaqué comme le phosphate de fer. En effet dès qu'une certaine quantité de chlorure de calcium s'était formée elle protégeait le sel que l'on soumettait à l'expérience contre une action plus complète.

Les carbonates de sodium et de baryum furent transformés par Quantin en chlorures. Il faut observer à ce sujet, comme précédemment, que cette action n'est pas complète par suite de la fusion du chlorure produit, formant là encore une couche protectrice.

Les borates de fer et d'aluminium ont été entière-

ment volatilisés ; ils ont donné des chlorures de fer et d'aluminium et du chlorure de bore.

Ce même auteur a indiqué ensuite très succinctement que le tétrachlorure de carbone attaquait plus ou moins complètement les kaolins, selon qu'ils étaient plus ou moins riches en silice. Il a aussi observé l'action de ce même composé carboné sur les feldspaths et a constaté que les acides borique et silicique en combinaison, semblaient résister moins bien à cette action, que lorsqu'ils étaient isolés.

Les sulfates de potassium et de baryum étaient, en partie seulement, changés en chlorures, avec production d'oxychlorure de carbone et d'acide monochlorosulfurique.

En 1896, Delafontaine et Linebarger (1), ont obtenu des résultats en contradiction avec ceux qu'avait eus Demarçay, en ce qui concerne l'action du tétrachlorure de carbone sur les anhydrides niobique et tantalique. Ils opéraient dans un courant de gaz carbonique et dans un tube de verre de Bohême. D'après ces auteurs, l'oxychlorure de niobium est le corps qui se forme surtout dans cette réaction ; on peut même le préparer ainsi très pur. Quant au chlorure, beaucoup moins abondant, et beaucoup plus difficile à priver de traces d'oxychlorure, ils considèrent que ce n'est point là un mode pratique d'obtention. Ils représentent la réaction par l'équation suivante.

$$3\ CCl^4 + Nb^2\ O^5 = 2\ Nb\ OCl^3 + 3\ COCl^2$$

Delafontaine et Linebarger, étudiant en outre l'action du tétrachlorure de carbone sur l'anhydride tantalique,

(1) Delafontaine et Linebarger. *Journal of the american Chemical Society*, 18, 532, c. 96, II, 235.

considèrent ce composé comme inattaquable par les vapeurs de chlorure de carbone, et admettent la possibilité même de le débarrasser du niobium qu'il peut contenir, au moyen de ce réactif.

De nouvelles observations sur l'action du tétrachlorure de carbone sur ces mêmes oxydes, furent faites, en 1905, par Roy D. Hall et Edgar Smith (1). Les conclusions de ces auteurs concernant l'anhydride niobique sont les mêmes que celles de Delafontaine et Linebarger. Mais ils trouvent, comme l'avait déjà montré Demarçay, que l'oxyde de tantale peut être complètement transformé en chlorure.

En 1907, MM. Matignon et Delépine (2) ont tenté d'appliquer cette réaction à la préparation du chlorure de thorium ; ils n'ont réussi qu'à produire un mélange de chlorure et d'oxychlorure constituant une substance blanche, fondue, déliquescente, entièrement soluble dans l'eau.

Les mêmes résultats étaient obtenus quelque temps après par Rosenheim, Samter et Davidshorn (3). Même en évitant la fusion du sel, ils n'avaient toujours que le mélange de chlorure et d'oxychlorure de thorium ; l'oxychlorure était cependant en quantité moindre.

Ainsi que nous l'avons déjà mentionné plus haut l'action du tétrachlorure de carbone sur quelques phosphates a été reprise récemment par P. Jannasch et

(1) Roy D. Hall et Edgar Smith. *Chemisches Central Blatt*, 18-1905, p. 2, t. 1162.

(2) Matignon et Delépine. *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. 132, p. 37, 1907.

(3) Rosenheim, Samter-Davidshorn. *Zeitschrift für anorganische Chemie*, t. 35, p. 448, 1907.

W. Jilke (1). Au moyen d'un courant de chlore mêlé de vapeurs de tétrachlorure de carbone, ils ont réussi à attaquer complètement les phosphates de magnésium et d'ammonium et à réaliser même une séparation quantitative de l'acide phosphorique. En effet dans ce courant gazeux, la base du phosphate est transformée en chlorure fixe ou peu volatil et l'acide phosphorique donne du pentachlorure de phosphore qu'il est facile d'entraîner.

En 1908 les mêmes auteurs (2) ont étendu leurs essais, aux phosphates de calcium, de sodium et de potassium ; ils obtinrent des résultats comparables.

Quant au phosphate ferrique, il était complètement volatilisé par le courant de vapeurs de tétrachlorure de carbone. En disposant dans le tube où se faisait l'attaque, vers la sortie des vapeurs de chlorure, un tampon de coton de verre, on retenait le perchlorure de fer tandis que le pentachlorure de phosphore passait en totalité.

Tels sont rapidement résumés, les résultats obtenus par les différents auteurs qui se sont occupés de cette question. S'il est vrai que les travaux de Quantin, d'une part, de Demarçay, de l'autre, comprennent une série de résultats intéressants et constituent une étude déjà assez étendue de l'action du tétrachlorure de carbone sur les sels métalliques oxygénés, les expériences faites par les autres chimistes sont des observations isolées.

Aussi était-il intéressant de reprendre l'étude systé-

(1) P. Jannasch et Jilke. *Berichte des deutschen chemischen Gesellschaft*, t. 40, p. 3605 et 3608, 1907.

(2) P. Jannasch et W. Jilke. *Journal für praktische chemie*, t. 78, p. 21 à 28, 16, 1908.

matique de l'action du tétrachlorure de carbone sur les oxydes métalliques en précisant pour chacun d'eux la nature des substances produites et en déterminant chaque fois vers quelle température se fait l'attaque.

Les résultats de ces diverses observations forment la première partie de notre thèse. Elle comprend l'étude de l'action du tétrachlorure de carbone sur quelques composés oxygénés des métalloïdes et celle de l'action exercée par ce même corps sur un grand nombre d'oxydes métalliques.

Dans la deuxième partie de notre travail, nous avons entrepris, suivant en cela la voie tracée par Quantin, de rechercher les applications de cette réaction à l'étude analytique de composés minéraux difficilement attaquables. Nous ne pouvions avoir la prétention d'épuiser un tel sujet, aussi avons-nous dû nous contenter de donner quelques exemples permettant de montrer l'intérêt même qui s'attache à l'emploi de ce composé à l'analyse et même à l'étude de la constitution de certains minéraux.

Ce travail a été fait au Laboratoire de Toxicologie de l'École supérieure de Pharmacie de Paris, sous la direction de M. le Professeur Lebeau qui a bien voulu nous indiquer ce sujet. Qu'il nous soit permis d'adresser ici, à ce maître bienveillant, près de qui nous avons appris la pratique du laboratoire et qui n'a cessé de nous prodiguer ses conseils éclairés, l'hommage de notre bien vive reconnaissance et de notre sincère attachement.

Enfin nous prions M. Gautier, Professeur de chimie minérale, qui nous a fait l'honneur d'accepter la présidence de notre thèse, de recevoir l'hommage de notre profonde gratitude.

PREMIÈRE PARTIE

ACTION DU TÉTRACHLORURE DE CARBONE SUR QUELQUES COMPOSÉS OXYGÉNÉS DES MÉTALLOÏDES ET DES MÉTAUX

CHAPITRE PREMIER

Mode opératoire adopté dans ces recherches

Nous avons d'abord étudié l'action des vapeurs de tétrachlorure de carbone sur certains composés oxygénés des métalloïdes. Pour chaque corps étudié, nous avons fait deux séries d'opérations ; les premières étaient destinées à mettre en évidence la nature des composés ayant pris naissance au cours de la réaction ; les autres avaient pour but seulement la détermination de la température d'attaque.

Nous nous sommes servi pour nos essais du tétrachlorure de carbone pur du commerce ; nous l'avons rectifié et seules ont été utilisées les parties qui passaient entre 76° et 77°. Nous avons en outre vérifié que notre chlorure ne renfermait pas de soufre.

Nous décrirons tout d'abord l'appareil que nous avons

utilisé dans nos recherches, nous réservant de revenir sur les modifications de détail nécessitées par quelques opérations spéciales.

Cet appareil se composait d'un générateur de vapeur de tétrachlorure de carbone, constitué par un ballon pouvant être chauffé au bain-marie. Ce ballon à moitié rempli de tournure de cuivre exempte d'oxyde était fermé par un bouchon rodé traversé par une ampoule à brome. Le col du ballon portait un tube à dégagement permettant le départ de la vapeur de tétrachlorure de carbone. Le cuivre avait pour but d'amener la volatilisation immédiate et régulière de ce réactif que l'on faisait tomber goutte à goutte sur ce métal maintenu à une température supérieure au point d'ébullition du tétrachlorure de carbone.

Les vapeurs de tétrachlorure se rendaient à l'une des extrémités d'un tube en verre de Bohême placé sur une grille à analyse. L'autre extrémité portait un bouchon muni d'un tube à dégagement permettant le départ des vapeurs de tétrachlorure de carbone non utilisé et les produits provenant de la réaction.

Pour quelques oxydes nous avons recueilli, afin d'en déterminer la nature, les produits gazeux. Nous avons vérifié qu'ils étaient constitués, ainsi que l'avait indiqué Demarçay, par de l'oxychlorure de carbone et de l'anhydride carbonique. Dans les cas où la température était relativement élevée, on constatait la présence du chlore. Nous ne nous sommes pas occupé d'une façon spéciale des variations que peut subir ce mélange gazeux dans sa composition lors de l'attaque d'oxydes différents.

L'oxyde à étudier, parfaitement desséché était placé dans une nacelle de porcelaine disposée dans le tube

de verre de Bohême dont la longueur était choisie de manière à permettre aux produits formés de se condenser dans les parties froides situées en dehors de la grille à analyse.

Lorsque nous avons eu à déterminer la température d'attaque, nous avons pris un tube de verre de Bohême ou de verre d'Iéna d'un diamètre suffisant pour nous permettre de disposer en son intérieur, à côté même de la nacelle et le plus près possible, une pince thermo-électrique (couple de platine et de platine rhodié).

Dans des déterminations de cette nature, il est absolument indispensable pour avoir des résultats comparables entre eux de se placer toujours dans les mêmes conditions. La température à laquelle un corps peut être attaqué peut varier avec diverses circonstances et notamment avec son état de division. Nous avons toujours opéré avec des poudres dont les dimensions extrêmes des grains ne variaient qu'entre les limites connues. Nous avons adopté comme moyen de classement l'emploi des tamis à 80 et à 100 en ne prenant que les parties passées au tamis 80 et retenues par le tamis 100.

Pour déterminer le point d'attaque, nous avons eu recours à des artifices variant avec les propriétés des produits formés.

Dans le cas d'un chlorure ou d'un oxychlorure volatil, nous lisions la température au moment de l'apparition des premières vapeurs.

Dans le cas d'un produit fixe l'oxyde était parfois vivement porté à l'incandescence par la chaleur dégagée par sa combinaison avec les vapeurs de tétrachlorure de carbone; parfois un changement d'aspect ou de couleur nous prévenait du début de l'attaque.

Enfin. lorsque ni incandescence, ni vapeur, ni changement d'état n'était perçu, au début de la réaction, la pression diminuait dans l'appareil ; à une légère absorption du liquide dans le tube obturateur succédait un abondant échappement d'oxychlorure de carbone.

CHAPITRE II

Action sur quelques composés oxygénés des métalloïdes

Avant d'exposer les résultats obtenus nous rappellerons tout d'abord quelques observations antérieures.

En 1869, Armstrong (1) obtient un dégagement régulier d'oxychlorure de carbone en chauffant avec du tétrachlorure de carbone, de l'anhydride sulfurique. De son côté Schutzenberger (2) la même année prépare d'une façon identique le gaz phosgène. Il constate en outre la formation de chlorure de pyrosulfuryle. Il représente cette réaction par l'équation suivante :

$$CCl^4 + 2\,SO^3 = S^2\,O^5\,Cl^2 + COCl^2$$

Quelques années plus tard, en 1871, Gustavson (3) en faisant réagir à 220° le tétrachlorure de carbone sur l'anhydride phosphorique obtient de l'oxychlorure de

(1) ARMSTRONG. *Journal praktische Chemie* (2), 1, 244, 1869.

(2) SCHUTZENBERGER. *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. 69, p. 352, 1869.

(3) GUSTAVSON. *Jahresbuch Techinsche Chemie*, 418, 1871.

phosphore, du gaz carbonique et de l'oxychlorure de carbone.

En 1878, Ch. Watts et H. Bell (1) arrivent par le même procédé à former du tétrachlorure d'étain.

Nous avons étendu cette étude à la plupart des composés oxygénés solides des métalloïdes.

Anhydride arsénieux : L'anhydride arsénieux est introduit dans l'appareil décrit plus haut ; le tube purgé d'air par la vapeur de tétrachlorure de carbone est chauffé progressivement. Déjà à une température peu élevée d'épaisses fumées blanches s'échappent en même temps que l'excès de tétrachlorure de carbone. Nous avons condensé le tout dans un récipient refroidi, obtenant ainsi un liquide homogène qui donnait les réactions du chlore et de l'arsenic. Pour isoler le chlorure d'arsenic formé nous avons procédé à une distillation fractionnée. Le produit commençait à bouillir à 76° ; les parties recueillies entre 76° et 80° étaient constituées par du tétrachlorure de carbone ne renfermant pas d'arsenic, ensuite la température s'est rapidement élevée jusqu'à 128° ; nous avons de nouveau observé un point fixe, tout le liquide restant s'est volatilisé à cette température, nous avions donc bien affaire à du trichlorure d'arsenic dont le point d'ébullition est en effet voisin de 128°. Il ne s'est pas formé d'oxychlorure.

Pour déterminer la température d'attaque nous avons répété l'expérience dans un tube de verre de plus petit diamètre, recourbé de façon à former une anse que l'on chauffait dans un bain constitué par un mélange

(1) Ch. Watts et H. Bell. *Journal Chemikal Society*, 33, 442, 1878.

équimoléculaire de nitrates de potassium et de sodium ; un thermomètre à mercure nous indiquait la température. A 365° l'apparition nette de vapeurs blanches à l'extrémité de l'appareil nous a permis d'observer le début de l'attaque.

A l'aide de la pince thermo-électrique, nous avons pu observer la même température au commencement de la réaction.

Anhydride antimonieux : La transformation de l'anhydride antimonieux est rapidement complète. Dès 390° il se dépose dans les parties froides du tube, une masse butyreuse. Ce corps d'un blanc nacré est du trichlorure d'antimoine. Une faible partie est entraînée par la vapeur de chlorure de carbone. Le tout se condense en un liquide homogène en raison de la solubilité du trichlorure d'antimoine dans le tétrachlorure de carbone.

Anhydride antimonique : L'anhydrique antimonique chauffé dans les mêmes conditions au contact des vapeurs de tétrachlorure de carbone est transformé en un mélange de chlorures ; on observe de même un léger dépôt de beurre d'antimoine sur les parois froides du tube, tandis que l'excès de chlorure de carbone entraîne le pentachlorure formé, qu'il dissout en toutes proportions.

Avec le même dispositif que pour l'anhydride arsénieux, d'une part avec la pince thermo-électrique, avec un bain de nitrates d'autre part, nous n'avons observé le début de l'attaque que vers 420°.

Anhydride vanadique : Nous nous sommes servi pour nos expériences d'anhydride vanadique provenant de la calcination du vanadate d'ammoniaque purifié par

cristallisations successives. Introduit dans le même appareil il a été chauffé jusqu'à 490° sans être attaqué. Dès cette température, de lourdes vapeurs rouges ont pris naissance au-dessus de la nacelle et la chloruration a été régulière ; les vapeurs de chlorure de vanadium étaient retenues dans un condenseur convenablement refroidi ; il se liquéfiait en même temps le gaz phosgène produit dans la réaction et l'excès de tétrachlorure de carbone ; le tout formait un liquide homogène de couleur rouge sang, se décomposant rapidement à l'air humide en répandant d'épaisses fumées et au contact de la moindre trace d'eau avec laquelle il donnait une belle solution bleue laissant déposer du tétrachlorure de carbone incolore.

Le mélange, soumis à une distillation fractionnée dans une atmosphère de gaz carbonique a été séparé après le départ de l'oxychlorure de carbone en deux portions : l'une passait légèrement colorée en rouge, constituée par du tétrachlorure de carbone souillé par des traces de chlorure de vanadium entraînées, et l'autre passant vers 150° était formée par du tétrachlorure de vanadium pur.

En effet, nous avons fait avec ce liquide deux dosages de chlore qui nous ont donné les résultats suivants :

	Trouvé		Calculé pour $VdCl^4$
	I	II	
Chlore %.	72,89	73,22	73,46

On peut ainsi par cette méthode obtenir facilement une assez grande quantité de chlorure.

Anhydride niobique : L'anhydride niobique s'attaque

à la température de 215°. A ce moment il se produit d'abondantes vapeurs blanches qui se condensent en donnant un feutrage blanc d'oxychlorure de niobium. On observe en outre la production d'un sublimé jaune, moins volatil et moins abondant, présentant les caractères du chlorure de niobium. Nous n'avons pas étudié d'une façon plus complète cette action particulière, parce que divers auteurs avaient déjà, ainsi que nous l'avons mentionné dans l'historique, obtenu ces mêmes résultats.

Anhydride tantalique : L'anhydride tantalique paraît n'être attaqué qu'à une température un peu supérieure à celle de l'anhydride niobique. Nous avons trouvé comme température du début de la réaction : 250°. Le composé que l'on obtient est le chlorure cristallisé jaune clair, très avide d'eau et décomposable à l'air humide en eau et acide chlorhydrique, répondant à la formule $Ta\ Cl^5$.

Ces résultats confirment ceux qu'avaient obtenus Roy, D. Hall et Edgar Smith, et sont en contradiction avec ceux de Delafontaine et Linebarger.

Silice : L'action du tétrachlorure de carbone sur la silice était particulièrement intéressante à étudier. Quantin et Demarçay avaient déjà observé que la silice pouvait être considérée comme inattaquable. Nous avons cherché à contrôler ce résultat, étant donné l'intérêt qu'il pouvait présenter au point de vue de l'étude des composés naturels, pour la séparation soit de la silice ellemême, soit de certains silicates.

Nous avons d'abord examiné si dans les conditions expérimentales où nous nous placions, les matières siliceuses (verre ou porcelaine) ne donnaient pas trace de chlorure de silicium.

Un tube de Bohême contenant une nacelle de porcelaine vide, traversé par un courant de vapeurs de tétrachlorure de carbone fut porté progressivement jusqu'à 640° sur la grille à analyse ; à la sortie les gaz et l'excès du corps carboné étaient reçus dans de l'eau distillée.

Nous avions constaté au préalable que si l'on agitait avec 10 centimètres cubes environ d'eau distillée, une petite quantité d'une solution au cinquantième de chlorure de silicium dans le chlorure de carbone, la silice mise en liberté était en quantité suffisante pour communiquer à l'eau une teinte opaline.

Dans notre expérience, l'eau distillée ne devint nullement opaline ; il ne s'était donc produit aucune attaque. Nous n'avons pas pu utiliser ici le dosage de l'acide chlorhydrique mis en liberté, car dans l'expérience il y a production de chlore ; mais l'eau ayant reçu le gaz, évaporée à sec dans une capsule de platine, ne nous a pas donné de résidu de silice.

A plus haute température, à 1.200° environ, au four Schlœsing, un tube de porcelaine vide n'a présenté aucune trace d'altération.

Une fois ces expériences préliminaires effectuées nous avons recherché si les diverses variétés de silice anhydre étaient susceptibles d'être attaquées. Les résultats ont toujours été négatifs, que nous nous soyons adressé au quartz hyalin pulvérisé ou à la silice précipitée. Pour être sûr de cette résistance à la chloruration, nous avons porté sur la grille à analyse vers 600° un poids déterminé de silice desséchée à basse température ; après plus d'une heure de chauffe, nous avons pesé de nouveau.

Poids de silice avant expérience. .	2 gr. 362
Poids de silice après la chauffe . .	2 gr. 360
Perte de poids	0 gr. 002

Il en est de même au four Schlœsing, mais ici il ne passe pas d'excès de chlorure de carbone, celui-ci est entièrement détruit ; du chlorure de Julin cristallise sur les parties les plus froides du tube, du chlore se dégage et un léger charbon graphitique tapisse les parois du tube.

La silice peut donc être considérée comme pratiquement inattaquable jusqu'à 1200°.

En étudiant les silicates, nous verrons que combinée, la silice résiste moins bien à l'action du tétrachlorure de carbone.

Zircone : Demarçay obtient la transformation de la zircone en tétrachlorure de zirconium ; en reproduisant cette expérience nous avons déterminé la température d'attaque. A 400° les vapeurs blanches et lourdes du chlorure qui prend naissance, la mettent en évidence ; à partir de ce moment la transformation en chlorure se poursuit lentement mais avec régularité.

Anhydride borique : On lit seulement dans Quantin : « L'acide borique résiste à l'action du tétrachlorure de carbone ». Nous avons cherché à contrôler ce résultat. Pour cela, nous avons soumis à l'expérience dans une nacelle de platine, un poids connu d'anhydride borique fondu. Après plus d'une heure de contact avec les vapeurs de tétrachlorure de carbone entre 500° et 560°, il restait sensiblement le même poids d'anhydride borique dans la nacelle.

Poids d'anhydride borique avant expérience. 7 gr. 968
Poids d'anhydride borique après expérience. 7 gr. 963

Perte de poids. . . . . 0 gr. 005

Pour s'assurer de la transformation de cette petite quantité d'anhydride borique, nous avons dans une première expérience absorbé le gaz de la réaction par une solution de potasse ; le chlorure de bore était donc retenu ; nous avons essayé de le caractériser en le déplaçant par de l'acide sulfurique et en faisant brûler de l'alcool méthylique sur ce mélange ; nous n'avons pas vu de coloration verte de la flamme.

Dans une seconde expérience, nous avons essayé sans plus de succès de colorer pendant l'opération même, une flamme produite à l'extrémité d'un tube de verre, par les gaz qui se dégageaient.

L'absence de coloration, et l'infime diminution du poids de la nacelle permettent d'établir comme certaine la résistance de l'anhydride borique aux vapeurs de tétrachlorure de carbone.

Bioxyde d'étain: L'attaque du bioxyde d'étain par le chlorure de carbone se produit à 398°. Le chlorure qui prend naissance est le tétrachlorure. Pour le caractériser, nous avons totalement condensé les produits de la réaction et soumis le liquide homogène ainsi obtenu à la distillation fractionnée. Il était constitué par un mélange d'oxychlorure de carbone, de chlorure de carbone, et de tétrachlorure d'étain. Le même résultat ayant été obtenu par Watts et Bell, nous nous sommes contenté de prendre le point d'ébullition de ce produit que nous avons trouvé de 113°. C'était donc bien du tétrachlorure d'étain.

Anhydride titanique : L'action des vapeurs de tétrachlorure de carbone sur l'anhydride titanique est certainement celle qui a été le plus étudiée par Demarçay. Celui-ci a observé vers 440° la facile chloruration de ce composé. A nouveau nous avons déterminé la température d'attaque. Vers 430° elle nous a été indiquée par l'élévation passagère du mercure obturant le tube de sortie de gaz. Si à ce moment on laisse les gaz s'échapper en diminuant la pression de mercure, il se produit à l'air d'abondantes vapeurs de chlorure de titane, mêlées d'oxychlorure de carbone.

CHAPITRE III

Action du tétrachlorure de carbone sur les composés oxygénés des métaux.

Nous n'avons pas fait réagir le tétrachlorure de carbone sur tous les oxydes métalliques, mais sur un nombre suffisamment grand pour qu'il soit possible de se rendre compte de la façon dont se comporte ce réactif vis-à-vis de l'ensemble de ces composés. Nous avons dû laisser de côté l'action exercée par le chlorure de carbone sur les oxydes alcalins, en raison du peu d'intérêt que semble présenter cette étude par rapport à la difficulté que l'on a pour obtenir les oxydes alcalins très purs.

Oxyde de Baryum : Nous avons utilisé la baryte caustique provenant de la calcination du nitrate. Le produit pulvérisé aussi rapidement que possible est disposé dans une nacelle de porcelaine et aussitôt introduit dans le tube où nous l'avons soumis aux vapeurs de tétrachlorure de carbone. Jusqu'à 300° il ne semble pas se produire d'attaque. Vers 330°, on perçoit subitement une vive incandescence et la réaction donne une élévation de température qui entraîne la fusion du chlorure de baryum. Pour cette raison,

la chloruration se ralentit beaucoup et il est même très difficile de l'obtenir totale, car une partie de l'oxyde est protégée par le chlorure fondu.

Oxyde de Strontium : L'action des vapeurs de tétrachlorure de carbone sur ce composé a été étudiée dans les mêmes conditions. Elle est d'ailleurs tout à fait comparable. L'incandescence se produit à 310°.

Oxyde de Calcium : Pour la chaux, nous avons observé également une attaque très violente à 310°. Ici encore comme pour la strontiane et la baryte, la fusion du chlorure ralentit rapidement l'attaque et l'empêche d'être totale.

Oxyde de Cérium : CeO^2. Nous rappellerons que Meyer (voir page 9) avait déjà signalé la transformation de l'oxyde de cérium en chlorure, par les vapeurs de tétrachlorure de carbone. Nous avons repris l'étude de cette réaction et nous avons pu obtenir également du chlorure de cérium pur. Le produit ainsi préparé a été analysé. C'était un corps blanc à texture cristalline, entièrement soluble dans l'eau. Le chlore a été dosé par pesée et le cérium précipité à l'état d'oxalate et pesé sous forme d'oxyde.

	Trouvé		Calculé pour $CeCl^3$
	I	II	
Chlore °/₀	42,93	43,02	43,20
Cérium °/₀	56,10	56,28	56,80
	99,03	99,30	100,00

La réaction se manifeste déjà à 350° par un abondant dégagement d'oxychlorure de carbone.

Oxyde de Lanthane : L'oxyde blanc, répondant à la

formule La^2O^3 est celui que nous avons employé dans nos essais. Soumis à l'action des vapeurs de tétrachlorure de carbone, il devient incandescent vers 330°. En même temps, on constate une production abondante de gaz phosgène. Si à ce moment on arrête l'expérience et que l'on examine le produit après refroidissement, on reconnaît qu'il n'est pas entièrement soluble dans l'eau ; il est en effet souillé d'oxychlorure de lanthane qui lui est insoluble.

Si au contraire on prolonge l'action de tétrachlorure de carbone, tout en élevant la température, on arrive finalement à avoir un produit blanc fondu, homogène.

Il est à remarquer toutefois que pour obtenir ce résultat, il est indispensable d'éviter d'atteindre la température de décomposition pyrogénée du tétrachlorure de carbone. Celle-ci donne lieu en effet à un léger dépôt de charbon qui souille le chlorure formé.

L'analyse du produit a été faite comme pour le chlorure de cérium. Nous avons eu les résultats suivants qui nous ont montré que nous pouvions le considérer comme du chlorure de formule $La\,Cl^3$

	Trouvé		Calculé pour $La\,Cl^3$
	I	II	
Chlore °/₀	42,97	43,30	43,39
Lanthane °/₀	56,83	56,33	56,60
	99,80	99,63	99,99

Oxyde de Néodyme : Lorsque l'on chauffe l'oxyde de néodyme Nd^2O^3 dans un courant de vapeurs de tétrachlorure de carbone, une incandescence vive se manifeste vers 320°. Elle commence en un point et se pro-

page rapidement dans toute la masse. Malgré cette facilité de combinaison, la transformation n'est cependant pas complète et il reste une petite quantité d'oxyde non transformé soit sous forme d'oxyde, soit sous forme d'oxychlorure. Il est cependant facile d'arriver à une chloruration complète et de préparer le chlorure de néodyme dans un grand état de pureté. Pour cela il suffit de continuer à faire passer les vapeurs de tétrachlorure de carbone pendant quelque temps en élevant la température. Comme dans le cas de la préparation du chlorure de lanthane on évite d'atteindre la température de décomposition pyrogénée du tétrachlorure de carbone.

Le chlorure ainsi préparé se présente en une masse fondue, d'une belle couleur violette à texture cristalline et entièrement soluble dans l'eau. Nous avons procédé à l'analyse de ce produit ce qui nous a permis d'affirmer sa pureté.

	Trouvé		Calculé pour $NdCl^3$
	I	II	
Chlore °/₀	42,03	42,57	42,58
Néodyme °/₀	57,33	57,22	57,41
	99,36	99,79	99,99

Oxyde de Praséodyme : La vapeur de tétrachlorure de carbone réagit sur l'oxyde noir de praséodyme Pr^2O^3 à 250°. C'est encore une action qui se produit avec une vive incandescence accompagnée d'un abondant dégagement de gaz oxychlorure de carbone. La transformation de l'oxyde en chlorure est en outre rendue visible par le changement très net de couleur que l'on

observe dans ce cas. L'oxyde de couleur très foncée est en effet changé en une masse vert clair. Nous ferons à propos de la marche de la réaction les mêmes remarques que pour l'oxyde de néodyme (1), c'est-à-dire qu'immédiatement après l'incandescence la chloruration n'est pas complète, il est bon de prolonger le courant de vapeur de chlorure de carbone en élevant la température.

Le chlorure de praséodyme résultant de cette opération est une masse fondue, vert clair, présentant une texture cristalline et donnant avec l'eau une solution verte limpide. L'analyse nous a permis de vérifier que nous étions bien en présence du chlorure $PrCl^3$ dans un état de pureté satisfaisant.

	Trouvé		Calculé pour $PrCl^3$
	I	II	
Chlore °/o	43,02	43,07	43,10
Praséodyme °/o . . .	57,01	56,81	56,88
	100,03	99,88	99,98

Oxyde de Samarium : Nous nous sommes servi pour nos recherches de l'oxyde blanc jaunâtre de formule Sa^2O^3. A 250° le début de la chloruration a été mis en évidence par une incandescence qui se transmet d'une partie de l'oxyde à toute la masse. Ainsi que dans les cas précédents, à ce moment-là, le chlorure formé est

(1) Dans toutes ces opérations, où nous étions obligé d'élever la température, nous avons obtenu sur les parois froides du tube de longues aiguilles blanches provenant de la décomposition à cette température du chlorure de carbone. Nous en avons pris le point de fusion et l'avons identifié ainsi au chlorure de Julin qui fond à 221°.

souillé d'oxychlorure insoluble dans l'eau. Mais si l'on prolonge l'action des vapeurs de tétrachlorure de carbone tout en élevant peu à peu la température, on obtient finalement, après refroidissement à l'abri de l'air, une masse fondue de chlorure de samarium.

D'une couleur jaune d'or à texture nettement cristalline, ce chlorure est entièrement soluble dans l'eau. Nous avons fait plusieurs analyses de ce produit : elles nous ont donné des résultats concordants qui l'identifient avec le chlorure de samarium répondant à la formule $SaCl^3$.

	Trouvé		Calculé pour $SmCl^3$
	I	II	
Chlore %.	41,27	41,03	41,47
Samarium % . . .	58,4	58,69	58,52
	99,67	99,72	99,99

Oxyde de Thorium : L'étude de l'action du tétrachlorure de carbone sur l'oxyde de thorium a été faite récemment, comme nous l'avons rappelé dans notre historique, par MM. Matignon et Délépine qui ne purent réussir ainsi à préparer un chlorure exempt d'oxychlorure. Depuis, Rosenheim, Samter et Davidshorn (1) ont cherché à obtenir une chloruration plus parfaite sans y réussir complètement. Nous-mêmes dans l'expérience que nous avons faite pour déterminer la température d'attaque, avons pu constater que le produit formé est en effet un mélange de chlorure et d'oxychlorure. Dans deux opérations différentes, l'analyse nous a donné

1. Rosenheim, Samter, Davidshorn, *loc. cit.*, p. 14.

des quantités de chlore inférieures à celles exigées par la théorie.

	Trouvé I	Trouvé II	Calculé pour $ThCl^4$
Chlore %.	36,08	35,10	37,91

La réduction et la chloruration de l'oxyde de thorium par le tétrachlorure de carbone ne se produit d'ailleurs qu'à une température assez élevée. Vers 420° seulement une légère absorption du mercure dans le tube obturateur de l'appareil, suivi d'un abondant dégagement de gaz phosgène permet de fixer approximativement le début de l'attaque.

Oxyde de Glucinium : L'action de la vapeur du tétrachlorure de carbone sur la glucine est particulièrement intéressante, car elle fournit un excellent procédé de préparation du chlorure.

La glucine que nous avions à notre disposition était de la glucine commerciale renfermant de petites quantités de fer et d'alumine. Nous l'en avons débarrassée par le procédé de M. Lebeau (1) procédé qui permet d'avoir facilement de la glucine pure. Pour cela la glucine ordinaire est dissoute dans l'acide nitrique en léger excès : cette liqueur est additionnée de quelques gouttes d'une solution de ferrocyanure de potassium. Le fer après filtration est éliminé à l'état de bleu de Prusse ; on enlève l'excès de ferrocyanure à l'aide de faibles quantités de sulfate de cuivre. Dans la liqueur débarrassée du ferrocyanure de cuivre, on précipite par l'hy-

1. Lebeau. *Annales de chimie et de physique* (7), 16, 460, 1899.

drogène sulfuré le peu de cuivre en excès. Enfin l'ébullition chasse l'hydrogène sulfuré. La solution de glucine est ainsi privée de fer et ne peut plus contenir que de l'alumine.

Pour séparer l'alumine de sette solution on ajoute un excès d'ammoniaque et l'on abandonne pendant plusieurs jours le précipité dans le liquide où il a été formé. Ce précipité d'abord gélatineux, diminue de volume, l'alumine subit une polymérisation et devient insoluble dans le carbonate d'ammoniaque. On lave par décantation, on ajoute de l'ammoniaque et l'on fait passer un courant de gaz carbonique; la glucine se dissout dans le carbonate formé. Par ébullition de la solution ainsi obtenue et ensuite calcination du carbonate précipité, on obtient de la glucine très pure.

Nous avons soumis cette glucine à l'action des vapeurs de tétrachlorure de carbone. Vers 400° le début de l'attaque se manifeste par la production de vapeurs blanches de chlorure de glucinium; au même moment il se fait un abondant dégagement de gaz phosgène et l'action se poursuit régulièrement jusqu'à la complète transformation de l'oxyde mis en œuvre. Finalement on retire des parois du tube, un produit blanc en aiguilles brillantes, déliquescentes : c'est du chlorure de glucinium ; des analyses nous ont en effet permis de l'identifier au chlorure $GlCl^2$.

	Trouvé		Calculé pour $GlCl^2$
	I	II	
Chlore °/₀	88,44	88,43	88,62
Glucinium °/₀ . . .	11,31	11,29	11,37
	99,75	99,72	99,99

Le chlorure de glucinium se produisant facilement par ce procédé, nous en avons préparé une grande quantité en modifiant l'appareil de la façon suivante. A l'extrémité d'un tube de Bohême de 2 cm. 1/2 à 3 centimètres de diamètre nous avons luté un ballon à deux tubulures dans lequel venait se condenser le chlorure de glucinium. En chauffant progressivement le tube sur toute sa longueur nous pouvions l'amener en totalité dans le ballon. On y retrouvait aussi du tétrachlorure de carbone en excès: mais celui-ci disparaissait par une faible élévation de température, entraînant toujours, il est vrai, une légère quantité de chlorure; la plus grande part restait dans le ballon que l'on scellait et dans lequel on le conservait.

A la demande de M. Lebeau, nous avons à nouveau déterminé le point de fusion de ce chlorure de glucinium. Tandis que M. Lebeau (*loc. cit.*) obtenait vers 440° la fusion du sel, M. Carleton Willams (1) avait prétendu qu'elle se produisait entre 585 et 615.

Nous avons opéré de la façon suivante: une certaine quantité de chlorure de glucinium a été liquéfiée dans un courant d'hydrogène, dans un tube à essai de grande dimension. Une pince thermo-électrique plongeait dans le corps fondu. Nous avons ainsi obtenu comme point approximatif, au moment de la solidification du sel, 445°.

Pour préciser ce point, nous avons introduit le tube à essai dans la vapeur de soufre. A cette température (448°) le chlorure de glucinium se liquéfiait. Une fois solidifié, nous l'avons plongé dans du chlorure d'argent

1. Carleton Willams. *Journal chemical Society*, 37, 125, 1880.

fondu (420°). Le chlorure de glucinium ne se liquéfiait pas.

Le point de fusion de ce corps était donc supérieur à 420° et compris entre 420° et 448°, plus proche de 448° que de 420° : ce qui confirme le résultat obtenu par M. Lebeau.

Oxyde de Magnésium : Les expériences ont été faites avec de la magnésie provenant de la calcination de l'hydrocarbonate. Vers 380°, la magnésie paraît diminuer de volume, tandis que l'on observe un dégagement abondant de gaz oxychlorure de carbone. Finalement on obtient un produit blanc spongieux très avide d'eau ayant la même composition que le chlorure $MgCl^2$.

	Trouvé	Calculé pour $MgCl^2$
	I	
Chlore °/₀	74,29	74,42
Magnésium °/₀	25,53	25,57
	99,82	99,99

La magnésie fondue au four électrique s'est attaquée de la même façon quoique plus lentement.

Oxyde de zinc : Chauffé au-dessous de 400°, l'oxyde de zinc commence à se transformer en chlorure, mais d'une façon relativement lente, et à cette température il est difficile d'avoir un produit exempt d'oxychlorure, à moins de prolonger l'action d'une façon exagérée. En élevant au contraire la température on obtient du chlorure pur dont une partie distille et se condense dans le tube de verre.

Des dosages de chlore nous ont permis de l'identifier au chlorure $ZnCl^2$.

	Trouvé		Calculé pour $ZnCl^2$
	I	II	
Chlore °/₀	51,91	51,93	52,00

Oxyde de Cadmium: La chloruration de l'oxyde de cadmium se fait avec un plus grand dégagement de chaleur que celle de l'oxyde de zinc. A 380° une incandescence se produit en un point et gagne rapidement toute la masse. Si l'on prolonge l'action des vapeurs de tétrachlorure de carbone, tout en élevant légèrement la température, on obtient finalement un produit blanc fondu. Il est soluble dans l'eau, en lamelles nacrées constituées par du chlorure de cadmium.

Oxyde d'Aluminium : L'alumine provenant de la calcination de l'alun d'ammoniaque est attaquée dès la température de 390°. Le chlorure d'aluminium très volatil se condense sur les parois froides du tube et l'on obtient rapidement une transformation complète de l'oxyde.

Oxyde de Cobalt : Nous avons utilisé le protoxyde de cabalt obtenu par calcination de l'azotate. Vers 550° il devient incandescent et l'on perçoit à ce moment un dégagement abondant de gaz oxychlorure de carbone : en prolongeant alors l'action des vapeurs de tétrachlorure de carbone, on a finalement, après refroidissement à l'abri de l'air humide, une belle masse bleue à texture nettement cristalline, entièrement soluble dans l'eau, constituée par du chlorure de cobalt.

Oxyde de Nickel : La calcination du nitrate nous a fourni l'oxyde employé pour nos essais. L'action du tétrachlorure de carbone sur cet oxyde est de tous points comparable à celle du même réactif sur l'oxyde de co-

balt. A la même température il devient incandescent et commence à s'attaquer. Il est bon, de même, ici, de faire passer les vapeurs de chlorure de carbone en élevant la température. Enfin, on obtient une jolie masse jaune cristalline de chlorure de nickel soluble entièrement dans l'eau en donnant une liqueur verte.

Oxydes de Fer : Nous avons successivement étudié l'action du tétrachlorure de carbone sur le sesquioxyde de fer, Fe^2O^3 et sur l'oxyde magnétique, Fe^3O^4. Dans les deux cas le produit final de la réaction est du perchlorure de fer. Quant aux températures d'attaque elles sont très voisines toutes deux de 235°. Il nous a été permis de déterminer facilement cette température, au moment où ont pris naissance les premières vapeurs de chlorure de fer.

Bioxyde de Manganèse : Le chlorure de manganèse étant fixe et la transformation de l'oxyde se produisant sans incandescence le début de l'attaque nous a été signalé à 400° par le dégagement de gaz phosgène. Après l'expérience, on retrouve dans la nacelle une masse noirâtre agglomérée, constituée par un mélange de chlorure de manganèse et d'oxyde non attaqué.

Oxyde brun de Manganèse : Il en est de même avec l'oxyde brun provenant de la calcination du bioxyde ; il n'est pas totalement transformé, de petites quantités d'oxyde restent dans la masse de chlorure.

Sesquioxyde de Chrome : Le sesquioxyde de chrome peut être complètement transformé en chlorure chromique. Cette transformation commence à 580° On observe en effet à cette température la formation de petites masses cristallines violettes dont la quantité ne tarde pas à augmenter et sans dépasser 600°, on peut arriver

à la chloruration totale. L'action des vapeurs de tétrachlorure de carbone sur cet oxyde peut être considérée comme un procédé pratique de préparation du chlorure de chrome.

Anhydride molybdique : Nous avons préparé l'anhydride molybdique que nous avons utilisé en calcinant à l'air du molybdate d'ammoniaque. Soumis à l'action du chlorure de carbone ce composé s'attaque vers 510° en donnant d'abondantes vapeurs rouges qui vont se condenser en formant dans le tube un amas de cristaux noirâtres à reflets verts. Ce produit refroidi dans une atmosphère de vapeurs de tétrachlorure de carbone offre tous les caractères du pentachlorure de molybdène. Il se décompose à l'air humide, donne avec l'eau une solution bleue, verte avec l'acide chlorhydrique et rouge avec le tétrachlorure de carbone.

Bioxyde de Molybdène, MoO^2. Avec cet oxyde obtenu par calcination en creuset fermé du molybdate d'ammoniaque la réaction est identique et le produit final de la réaction est du pentachlorure de molybdène.

Anhydride tungstique : L'anhydride tungstique provenait de la décomposition du tungstate d'ammonium par la chaleur. A 560° il commence à s'attaquer. Sur les parois froides du tube se forme un produit cristallin jaune citron qui ne cesse d'augmenter jusqu'à complète disparition de l'anhydride contenu dans la nacelle. Ce résultat confirme entièrement l'expérience de Quantin.

Ce produit jaune clair, en tablettes cristallines, stable à l'air est de l'oxychlorure de tungstène, $Tu\,O^2Cl^2$, à peine attaqué par l'eau froide. Il ne se fait pas la moindre trace de chlorure dans cette réaction.

On est là en présence d'un mode de préparation de cet oxychlorure de tungstène.

Oxyde d'Uranium, U^3O^8 : La chloruration de cet oxyde s'effectue dès 360° et n'est pas plus rapide si l'on élève la température. Il sc produit dans les parties les plus froides du tube de Bohême un sublimé rouge de pentachlorure d'uranium. Les parties les plus chaudes voisines de la nacelle sont au contraire recouvertes d'un produit verdâtre : le tétrachlorure d'uranium dont une partie reste dans la nacelle.

Cette réaction s'explique facilement. Le pentachlorure d'uranium a en effet la propriété de se dissocier sous l'action de la chaleur très facilement en chlore et tétrachlorure. Or dans la réaction nous avons d'abord formation de pentachlorure dont une partie est entraînée par la vapeur de chlorure de carbone et échappe ainsi à la dissociation, tandis qu'une autre partie est dissociée et donne du tétrachlorure d'uranium.

C'est un produit verdâtre fournissant avec l'eau une solution verte ; sa composition est identique à celle du tétrachlorure d'uranium.

	Trouvé		Calculé pour UlC^4
	I	II	
Chlore °/₀	37,01	37,04	37,18
Uranium °/₀	61,80	62,43	62,82
	98,81	99,47	100,00

SECONDE PARTIE

ACTION DU TÉTRACHLORURE DE CARBONE SUR LES COMPOSÉS NATURELS

CHAPITRE IV

Nous avons montré dans la première partie de notre travail que le plus grand nombre des composés oxygénés des métalloïdes et des métaux subissaient à température relativement basse l'action réductrice et chlorurante du tétrachlorure de carbone. A l'exception de l'anhydride borique et de la silice, ils sont tous transformés en chlorures ou oxychlorures ou en un mélange de chlorure et d'oxychlorure. Cette propriété que possèdent l'anhydride borique et la silice et tout particulièrement cette dernière, permettait d'envisager la possibilité de la séparation de ces composés dans les mélanges artificiels ou naturels où ils pouvaient se rencontrer. Un grand nombre de minéraux renferment de la silice non combinée. Aussi il nous a semblé qu'il serait intéressant d'appliquer cette méthode de sépara-

tion à quelques-uns de ces composés naturels. Nous avons été ainsi conduits à étudier l'action du tétrachlorure de carbone sur quelques silicates et sur quelques autres produits naturels. Nous ne pouvions ici nous étendre suffisamment et faire un véritable travail d'ensemble, aussi, nous sommes-nous limité aux essais concernant quelques composés importants.

Minéraux oxydés

Oxydes de Fer : *Magnétite*, Fe^3O^4. Un échantillon de magnétite de provenance suédoise est soumis à l'action des vapeurs de tétrachlorure de carbone. La transformation en chlorure commence vers 240°, comme dans le cas de l'oxyde obtenu dans les laboratoires. Elle se poursuit très régulièrement jusqu'à disparition complète de l'oxyde de fer. Il reste dans la nacelle une matière blanchâtre constituée par un mélange de chlorure de calcium, de chlorure de manganèse et de silice. L'eau enlève les chlorures et laisse la silice. Nous avons vérifié que cette silice disparaissait complètement par l'action de l'acide fluorhydrique.

En opérant sur un poids connu de cette magnétite nous avons eu les résultats suivants :

Poids de magnétite	0,9915	°/₀
Poids du résidu	0,1025	10,3
Poids de silice après lixiviation. . .	0,0045	0,45

Fer oligiste, Fe^2O^3. Un fer oligiste de même provenance que la magnétite a donné des résultats identiques. Le fer est entièrement volatilisé à l'état de chlo-

rure. Un essai quantitatif permet de constater que ce minerai est relativement très pur. Un poids de 0,527 n'a laissé qu'un résidu de 0,003 soit 0,58 °/₀ de silice.

Hématite, Fe^2O^3 : L'hématite s'attaque très facilement et très régulièrement par le tétrachlorure de carbone. Un échantillon d'hématite de Framont (Vosges) nous a fourni les résultats analytiques suivants :

Poids d'hématite.	0,5703	°/₀
Poids du résidu siliceux	0,0051	0,89

Limonite : Un globule sphérique de limonite, provenant de Volterra, près Naples, a été attaqué. Même transformation facile, avec résidu siliceux.

Poids de limonite	0,626	°/₀
Poids du résidu siliceux	0,005	0,80

Oxyde d'Aluminium, Corindon : Nous avons fait nos premiers essais avec du corindon trouvé dans le commerce. Une fois pulvérisé, il est soumis aux vapeurs de tétrachlorure de carbone. L'attaque qui au début se manifeste par l'apparition d'un sublimé rougeâtre cesse bientôt. Le produit de la nacelle ne change pas d'aspect et contient des traces de calcium. Le sublimé recueilli dans le tube, est un mélange de chlorure de fer et de chlorure d'aluminium.

Ce corindon étant très impur, nous avons répété nos essais sur un autre échantillon qui nous a été remis par M. Lacroix Professeur de minéralogie au Muséum d'histoire naturelle, auquel nous sommes heureux ici d'adresser nos plus vifs remerciements.

Avec ce corindon l'attaque n'a pas été non plus complète.

Étant donné la facile transformation de l'alumine calcinée, cette résistance à l'action du tétrachlorure de carbone était inattendue. On peut l'expliquer en supposant pour l'alumine naturelle, une condensation moléculaire différente ou simplement une porosité moindre. L'alumine, provenant de la calcination de l'alun d'ammoniaque, qui a servi à nos essais possédant au contraire une texture très poreuse et par suite une plus grande surface d'attaque. Nous avons cherché à élucider cette question. L'alumine cristallisée, pulvérisée passant au tamis 120 peut être considérée comme un produit beaucoup plus grossier dont les parties fines sont seules rapidement transformées.

En traitant par le tétrachlorure de carbone un poids déterminé de corindon et en pesant le résidu, nous pouvons nous rendre compte de l'attaque produite.

Poids de corindon traité	1,142	°/₀
Poids de corindon après attaque . .	1,012	
	0,130	11,3

Le contenu de la nacelle n'a pas changé d'aspect, nous l'avons lavé à l'eau afin de rechercher s'il renfermait des chlorures fixes. Nous n'en avons pas décelé en quantité appréciable. Une portion de ce résidu a été chauffée de nouveau et nous avons obtenu les résultats suivants :

Poids de corindon	0,813	°/₀
Poids après l'attaque	0,800	
Différence	0,013	1,6

Au microscope, le produit a conservé son aspect primitif, mais on constate la disparition des particules les plus fines.

Un nouveau traitement, effectué après pulvérisation, provoque une attaque du même ordre que la première.

Poids de matière traitée	0,699	°/₀
Poids après l'attaque	0,5885	
Différence	0,1105	15

Les expériences démontrent clairement que les différences observées entre la façon dont se comportent l'alumine naturelle et l'alumine provenant de la calcination de l'alun d'ammoniaque, ne peuvent être attribuées qu'à une différence dans l'état de division.

Rubis: L'action sur le rubis est en tous points semblable. Il passe lentement et difficilement à l'état de chlorure d'aluminium. Après deux heures de chauffe, la perte de poids a été pour un échantillon (provenance inconnue) de 6 °/₀. Ici encore, c'est à n'en pas douter la différence de porosité qui intervient.

Le rubis artificiel préparé par le procédé Fremy et Verneuil et le rubis fondu (1) (procédé Verneuil) se comportent sensiblement de la même manière.

Bauxite: Si l'alumine cristallisée est lentement et difficilement transformée par le tétrachlorure de carbone, il n'en est pas de même de l'alumine naturelle hydra-

(1) Cet échantillon de rubis artificiel nous avait été remis par M. Verneuil, professeur au Conservatoire des Arts et Métiers. Nous lui exprimons nos plus vifs remerciements.

tée; celle-ci se volatilise entièrement dans le courant de vapeurs chlorurantes.

D'ailleurs la déshydratation qui précède la chloruration ne fait qu'augmenter la porosité du produit. Voici les résultats qui nous ont été fournis par deux bauxites différentes :

1° *Bauxite blanche de l'Hérault.*

	I	II	III
Poids de bauxite traitée. .	0,4133	0,2936	0,3441
Poids du résidu siliceux. .	0,0123	0,0080	0,0096
Poids SiO^2 °/₀	2,97	2,72	2,78

2° *Bauxite rouge des environs de Baux.*

	I	II	III
Poids de bauxite traitée. .	3,237	2,97	0,4756
Poids du résidu siliceux. .	0,03	0,028	0,0045
Poids SiO^2 °/₀	0,92	0,92	0,94

Il est à remarquer que la concordance entre les divers résultats peut être considérée comme parfaite. Toutefois, la teneur en silice que l'on trouve est bien inférieure à celle que fournit l'analyse ordinaire des bauxites. Ainsi pour les échantillons de bauxites de Baux la silice totale atteint une proportion de 3 °/₀ environ. Le résidu siliceux pesé, ne représente que la silice non combinée. M. Arsandaux (1) a montré récemment que dans les bauxites, une partie de silice était à l'état de silicate d'alumine. Nos expériences confirment ce fait.

1. Arsandaux. *Comptes rendus de l'Académie des sciences.* t.148, p. 1115, 1909.

Nous verrons en effet plus loin que le silicate d'alumine s'attaque très facilement par le tétrachlorure de carbone. Ce réactif fournit donc un moyen excellent, susceptible de généralisation, d'évaluer la proportion de silice non combinée dans les bauxites et vraisemblablement dans beaucoup d'autres minéraux.

Oxyde de Manganèse : *Pyrolusite*, MnO^2 : Ainsi que nous le faisait prévoir l'action du tétrachlorure de carbone sur le bioxyde de manganèse, étudiée dans la première partie, la pyrolusite se transforme partiellement en chlorure. Toutefois, en prolongeant l'action, on peut arriver à une attaque à peu près complète ainsi que le démontre l'expérience suivante :

Poids de pyrolusite traitée : 0,4813.

Poids du contenu de la nacelle après attaque : 0,7037.

Poids théorique de $MnCl^2$ donné par 0,4813 MnO^2 = 0,69.

Oxyde d'Etain : *Cassitérite* : SnO^2 La cassitérite que nous avons employée provenait de la Cornouailles. Etant donnée la facilité avec laquelle l'oxyde d'étain se change en chlorure, on aurait pu croire à son attaque complète. Il n'en est rien. La transformation en chlorure est fonction de la division. Avec un produit grossièrement pulvérisé, l'attaque n'atteint que 1,24 °/₀. Mais après porphyrisation elle a pu s'élever jusqu'à 21 °/₀. Il est évident que nous sommes encore en présence d'une différence de porosité très grande entre le produit naturel et l'oxyde artificiel.

Oxydes complexes : *Wolfram* : TuO^4 (Mn, Fe). Le Wolfram, tungstate de fer et de manganèse s'attaque vers 250° d'une façon très régulière. Le tube de verre se tapisse d'un sublimé de perchlorure de fer et d'oxy-

chlorures de tungstène. Dans la nacelle, à la fin de l'opération, on trouve une masse cristalline rose ayant l'aspect du chlorure de manganèse. L'analyse qualitative de ce résidu nous a montré qu'il était en effet formé par ce chlorure ne renfermant plus ni fer ni tungstène. La séparation est telle que l'on peut s'en servir pour l'analyse quantitative du Wolfram. On peut dans ce but opérer de la façon suivante :

Une quantité connue de Wolfram pulvérisée, est soumise à l'action des vapeurs de tétrachlorure de carbone. A l'extrémité de l'appareil est adapté un tube de Will et Warentrapp destiné à éviter toute perte de produit. Après l'attaque, le tube de Bohème est lavé avec de l'acide chlorhydrique étendu et la solution est réunie au contenu du tube de Will et Warentrapp.

En opérant ainsi 1° l'oxychlorure rouge $TuOCl^4$ se décompose en acide chlorhydrique et acide tungstique au simple contact de l'eau froide ; 2° l'oxychlorure jaune, TuO^2Cl^2, à l'ébullition, fournit les mêmes produits.

On est finalement en présence d'acide tungstique et de perchlorure de fer. Après évaporation à siccité et reprise par l'acide chlorhydrique on a une solution qui contient le perchlorure de fer et un résidu qui, recueilli et calciné est pesé et est constitué par de l'acide tungstique. La nacelle contient du chlorure de manganèse, du chlorure de calcium et un résidu [redacted] de silice. Les séparations sont effectuées par les méthodes ordinaires.

La silice de la gangue du wolfram reste inattaquée dans la nacelle. En procédant ainsi, nous avons pu

faire l'analyse complète de notre échantillon, ce qui nous a fourni les résultats ci-dèssous :

TuO^3	74,22
FeO	5,65
MnO	18,17
CaO	0,82
SiO^2	0,80
	99,66

Scheelite : TuO^4Ca. Le traitement de la scheelite donne des résultats bien moins satisfaisants. Ce tungstate de calcium s'attaque très facilement au début ; mais la formation de chlorure de calcium s'oppose à une réaction complète. Il y a encore ici un sublimé abondant d'oxychlorure de tungstène, mais la nacelle contient de la scheelite recouverte de chlorure de calcium fondu. Pour arriver à une attaque complète, il faut lessiver la masse et la soumettre à plusieurs reprises à l'action des vapeurs de tétrachlorure de carbone.

Columbite : Ce niobio-tantalate de fer, bien que contenant des traces de chaux, se prête comme le wolfram à la séparation des éléments. Soumis à la même expérience, les vapeurs de tétrachlorure de carbone, entraînent les oxydes de niobium et de tantale à l'état d'oxychlorure et de chlorure, tandis que le manganèse, mêlé de traces infinitésimales de calcium reste dans la nacelle sous forme de chlorure, avec la gangue siliceuse non attaquée.

Emeri : L'attaque de l'émeri se fait facilement au début avec production d'un abondant sublimé de perchlorure de fer. L'oxyde blanchit peu à peu, puis la réaction se ralentit. Elle se poursuit cependant, mais très

lentement jusqu'à complète disparition de l'émeri traité. Le fer s'attaque donc au début avec plus de facilité que l'alumine ; celle-ci finit pourtant par être totalement transformée en chlorure si l'on prolonge longtemps le courant de vapeurs de tétrachlorure de carbone.

Cette expérience confirme l'opinion des minéralogistes qui considèrent l'émeri, comme un mélange de corindon et d'oligiste.

Fer chromé (Fe,Mg) (Cr, $Al^2)^2 O^4$. Le fer chromé, composé peu attaquable par les réactifs, résiste moins bien aux vapeurs de tétrachlorure de carbone. Vers la température de 400° il donne un abondant sublimé rouge et si l'on prolonge l'action de ce réactif pendant deux heures environ, on trouve dans la nacelle une masse grisâtre cédant à l'eau du chlorure de magnésium. Séché, et soumis de nouveau à l'expérience, ce résidu s'attaque de nouveau jusqu'à transformation totale du fer chromé. Le sublimé recueilli dans le tube, est partiellement soluble dans l'eau. Dans la solution on a caractérisé le fer et l'alumine. La partie insoluble, de couleur violacée, se dissout en présence de zinc et d'acide chlorhydrique et fournit une belle solution verte de sel de chrome ; il en est de même d'une petite quantité de matière contenue dans la nacelle.

Le fer chromé peut donc être attaqué, quoique lentement par les vapeurs de tétrachlorure de carbone.

Spinelle : $MgAl^2O^4$. Nous avons pulvérisé et traité quelques cristaux de spinelle de Ceylan. Leur transformation en chlorure s'effectue facilement; mais, après une première action, on est obligé de débarrasser les parties de l'oxyde non transformé du chlorure de magnésium qui a pris naissance et qui les protège contre l'attaque

ultérieure. En deux opérations la chloruration était complète.

Poids de spinelle traité	0,150
Poids après première attaque . .	0,080

Après la seconde action tout le contenu de la nacelle est soluble dans l'eau.

Cymophane : $GlAl^2O^4$. Un cristal de cymophane, ayant la même provenance que le spinelle, s'est entièrement décoloré sous l'influence des vapeurs de tétrachlorure de carbone ; on constate au-dessus de la nacelle un joli anneau violet que nous avons caractérisé comme chlorure de chrome et auquel le cymophane doit sa coloration. L'attaque du produit lui-même n'est pas complète en une fois ; comme pour les produits naturels cristallisés elle est fonction de la division,

		%
Poids de cymophane traité	0,479	
Poids de cymophane après 1re attaque.	0,324	
Différence	0,155	0,32

la transformation est totale après la deuxième action.

Carbonates : Ainsi qu'on pouvait le prévoir étant donné son action sur les oxydes, le tétrachlorure de carbone fournit des chlorures en agissant sur les carbonates naturels. Comme pour les oxydes, lorsque le chlorure qui prend naissance est volatil, l'action est complète ; si au contraire il est fixe et que sa température de fusion soit atteinte, il fond, englobe le produit non transformé et empêche l'attaque ultérieure qui ne se poursuit qu'après lixiviation du carbonate. Tandis que la sidérose passe à l'état de perchlorure de fer, ne laissant qu'un résidu siliceux, les transformations de la

Calcite, de la dolomie et de la witherite offrent les inconvénients que nous venons de signaler ; mais après plusieurs attaques suivies de lixiviation, on arrive à transformer entièrement ces carbonates en chlorures de calcium, de magnésium et de baryum.

Action du tétrachlorure de carbone sur les silicates naturels.

Quantin a signalé la volatilisation du kaolin dans un courant de vapeur de tétrachlorure de carbone et l'attaque des feldspaths. Demarçay remarque que les zircons sont simplement décolorés. Ce sont les seules indications que nous ayons trouvées sur cette partie de notre sujet. Nous avons jugé nécessaire de faire un certain nombre d'essais, en nous adressant à des silicates renfermant des teneurs fort variées en silice, en un mot à des silicates d'une basicité différente. Nous exposerons nos résultats en suivant pour les silicates l'ordre de leur teneur décroissante en silice en distinguant toutefois les silicates anhydres des silicates hydratés.

1° Silicates anhydres : Albite, $Si^6O^{16}Na^2Al^2$. Nous avons détaché sur un bloc de roche siliceuse, provenant du Saint-Gothard des cristaux d'albite et nous les avons finement pulvérisés. Ils étaient mêlés à une petite quantité d'oxyde de fer, celui-ci a été rapidement transformé en chlorure. Dans le léger sublimé qui s'est déposé sur les parois du tube, nous avons en outre caractérisé l'alumine. La nacelle contenait du chlorure de sodium.

Poids d'albite	0,297	%
Poids après attaque et lessivage. . .	0,276	
Différence	0,021	7,77

Après porphyrisation et chauffes successives dans la vapeur de tétrachlorure on a constaté deux nouvelles attaques correspondant à 1 et à 2,3 %.

Orthose : $Si^6O^{16}K^2Al^2$, 64 à 68 % de SiO^2. Les vapeurs de tétrachlorure de carbone ne réagissent que difficilement sur ce silicate. Dans la nacelle on trouve du chlorure de potassium, sur le tube un sublimé de chlorure d'aluminium souillé de chlorure de fer. Un échantillon d'orthose de Limoges nous a fourni les résultats suivants :

Poids d'orthose	0,8285	%
Poids après attaque et lessivage . .	0,8015	
Différence	0,027	3,25

Après une nouvelle chauffe de plus longue durée, le produit ayant été pulvérisé a subi une attaque portant sur 7 % de son poids.

Emeraude : $Si^6O^{18}Gl^3Al^2$, 68 % de SiO^2. L'émeraude de Limoges est débarrassée par l'acide chlorhydrique du fer introduit mécaniquement au moment de la pulvérisation. Le résidu soumis à l'action du tétrachlorure de carbone résiste presque totalement. Un échantillon n'accusait qu'une attaque de 0,73 % après deux heures de chauffe.

Poids d'émeraude.	0,5432	%
Poids après attaque.	0,5392	
Différence	0,004	0,73

Le résidu lavé et traité de nouveau n'a perdu que 0,52 °/₀ de son poids.

Oligoclase : $Si^9OAl^4(Ca,Na^2)^2$, 62 °/₀ SiO^2. Les vapeurs chlorurantes agissent sur ce feldspath à peu près comme sur l'horthose.

Poids d'oligoclase	0,6177	°/₀
Poids après attaque et lessivage . .	0,591	
Différence	0,0267	4,32

Ici encore, si l'on a soin de procéder à une deuxième pulvérisation du résidu, on peut réaliser une nouvelle attaque du même ordre que la première. Elle a été en effet de 4,6 °/₀.

Labrador : $Si^3O^{10}Al^2(Ca,Na^2)$, 52 °/₀ de SiO^2. Un échantillon de ce silicate provenant du Labrador a servi à nos essais. Ainsi qu'avec les autres feldspaths, l'attaque est lente. Toutefois elle est légèrement plus sensible.

Première expérience :		
Poids de labrador	0,5252	°/₀
Poids après attaque et lessivage . .	0,4896	
Différence	0,0356	6,77
Deuxième expérience sur le labrador déjà traité :		
Poids de labrador	1,2329	
Poids après attaque.	1,1539	
Différence	0,079	6,4

Il est évident qu'une série d'opérations analogues conduirait à l'attaque totale de ce silicate.

Anorthite : $Si^2O^8CaAl^2$. Ce feldspath le plus basique de tous se laisse transformer plus facilement que les autres en un mélange de chlorure de silicium, chlorure

d'aluminium et chlorure de calcium. Après une première action des vapeurs de tétrachlorure de carbone, la proportion d'attaque est de 17 °/o ainsi que le montrent les chiffres suivants.

Poids d'anorthite	0,4933	°/o
Poids après attaque et lessivage . . .	0,409	
Différence	0,0843	17,1

Dans l'expérience que nous avons faite avec le résidu pulvérisé de la première attaque, la proportion du silicate transformé en chlorure a encore atteint une valeur assez élevée soit 11,2 °/o.

Grenat : $Si^3O^{12}Ca^3Al^2$, 36 à 40 °/o SiO^2. Des grenats bien cristallisés ont été séparés d'une gangue siliceuse et finement pulvérisés. Sous l'influence des vapeurs de tétrachlorure de carbone des vapeurs rouges de perchlorure de fer prennent naissance au niveau de la poudre et se fixent dans le tube; en même temps que du chlorure d'aluminium. Le produit fixe de la nacelle est aggloméré et cède à l'eau des chlorures de calcium et de manganèse.

Lavé et pulvérisé de nouveau, son attaque continue.

Topaze : Si $(OF^2)^5$Al. Si nous avons fait réagir le tétrachlorure de carbone sur de la topaze provenant du Brésil. Un cristal de bel aspect a été finement pulvérisé et traité. Au début de la réaction on voit se former un sublimé blanchâtre où l'aluminium et le fer ont été caractérisés. Le tube de Bohême est fluoré au-dessus de la nacelle. Celle-ci renferme une matière blanche constituée par un mélange de topaze non attaquée et de chlorure de calcium. Dans une expérience, sur 0,3258

de produit mis en œuvre nous avons obtenu une perte de poids de 0,0335 soit 10,3 °/₀.

Ces expériences montrent bien que les silicates anhydres placés dans des conditions comparables, résistent d'autant moins à l'action des vapeurs de tétrachlorure de carbone qu'ils contiennent moins de silice ; on voit la proportion d'attaque de plus en plus forte de l'albite, de l'orthose, de l'oligoglase, du labrador et de l'anorthite, composés, ainsi placés d'après leur teneur décroissante en silice.

Il est certain que la nature des bases intervient également pour diminuer ou favoriser l'attaque selon que les chlorures formés sont fixés ou volatils.

Silicates hydratés: *Talc*: 58 à 60 °/₀ de SiO^2 — Si^4O^{12} H^2Mg^3. Le talc malgré sa teneur élevée en silice est attaqué par les vapeurs de tétrachlorure de carbone et transformé en chlorure de silicium qui se volatilise et en chlorure de magnésium qui reste dans la nacelle et entrave la réaction.

Poids de talc	0,435	°/₀
Poids de talc après attaque	0,0331	
Différence °/₀	7,6	

L'attaque est complète après lixiviation du produit.

Argile: 45 à 55 °/₀ de SiO^2. Pour nos essais nous avons employé de l'argile provenant de Carmaux (Tarn). D'abondantes vapeurs rougeâtres se produisent dès le début; elles se condensent dans le tube en formant un sublimé où le fer, l'alumine et la silice ont été caractérisés. A la fin de l'opération, on trouve dans la nacelle une masse blanche. Une partie soluble dans l'eau est

constituée par du chlorure de calcium; une partie ne se dissout pas, c'est la silice que l'on peut sécher et peser.

Poids d'argile	0,678	°/₀
Poids du résidu après attaque ($CaCl^2$ + SiO^2 libre)	0,025	3,60
Poids de SiO^2 °/₀	0,20	

Kaolin : $Si^2O_9H^4Al^2$ 53 °/₀ de SiO^2. L'attaque se produit rapidement ; les chlorures d'aluminium et de silicium se volatilisent. Dans la nacelle, il reste après l'expérience un produit blanc presque totalement soluble dans l'eau. Il contient des chlorures de calcium et de potassium. Des grains de quartz restent insolubles.

Garnierite : SiO^2 : 42 °/₀. Nous avons choisi dans un bloc de minerai une partie homogène que nous avons pulvérisée. La poudre verte ainsi produite s'est attaquée facilement. Peu à peu sa couleur a changé. Le minerai paraissait se boursoufler et prenait un aspect différent. A la poudre verte se substituaient des paillettes jaunâtres que nous avons facilement reconnues pour être du chlorure de nickel anhydre. Elles étaient en effet solubles dans l'eau en donnant une liqueur verte qui nous a fourni les réactions des sels de nickel et qui renfermait en outre une petite quantité de chlorure de magnésium.

Dans les parties volatiles. le fer, la silice, l'alumine ont été retrouvés. La nacelle débarrassée du chlorure de nickel contenait encore une partie siliceuse non attaquée.

Ces quelques exemples suffisent pour montrer que les silicates hydratés s'attaquent facilement par la vapeur de tétrachlorure de carbone, et que cette réaction

pourrait dans beaucoup de cas servir à effectuer des séparations des éléments fournissant des chlorures volatils, d'avec les éléments à chlorures fixes. En outre on peut retrouver inattaqués soit la silice, soit certains minéraux qui se sont pas altérés par le tétrachlorure de carbone.

Action du tétrachlorure de carbone sur des produits naturels divers

Ainsi qu'on pouvait le prévoir les composés divers tels que les sulfures, arséniures, arséniosulfures résistent aux vapeurs de tétrachlorure de carbone. Ils ne sont attaqués que si l'on atteint la température de décomposition de ce réactif, et c'est alors le chlore libre qui agit.

Cette réaction peut cependant parfois être utile. Si par exemple le minerai est mêlé d'oxyde ou de produits plus ou moins complexes survenant de son oxydation.

C'est ainsi que nous avons pu débarrasser une molybdénite de l'oxyde qu'elle contenait. Tandis qu'au début l'attaque était vive et amenait la formation de chlorure rouge de molybdène, elle s'arrêtait bientôt par suite de la transformation complète de l'oxyde.

De la même façon une marcassite altérée a été séparée des produits d'oxydation qui la recouvraient.

CONCLUSIONS

Nous avons, en étudiant l'action du tétrachlorure de carbone sur les composés oxygénés des métalloïdes et des métaux, montré :

1° Qu'à part la silice et l'anhydride borique, ils subissaient tous l'action réductrice et chlorurante de ce réactif. Il est à remarquer que dans des cas très rares, le produit obtenu est un oxychlorure ; le plus souvent c'est le chlorure que l'on obtient (voir le tableau ci-dessous).

2° Si pour quelques composés cette réaction ne constitue qu'un mode de formation du chlorure. pour le plus grand nombre au contraire, elle fournit un procédé facile de préparation. Parmi ceux pour lesquels on n'avait pas encore signalé l'action du tétrachlorure de carbone, nous citerons comme se préparant aisément, les chlorures de vanadium, de néodyme, proséodyme, de samarium et de lanthane. Cè procédé est très avantageux pour les chlorures de glucinium, de chrome, de cobalt et de nickel.

3° Nous avons pour tous ces corps déterminé la température à laquelle ils commençaient à se former. Ces températures ont toujours été comprises entre 235° et 580°. Les résultats de nos observations sont consignés dans le tableau suivant :

Nature de l'oxyde	Température d'attaque	Nature du produit formé
	Degrés	
Anhydride arsénieux...	365	Trichlorure.
— antimonieux.	390	Trichlorure.
— antimonique.	420	Pentachlorure.
— vanadique...	490	Tétrachlorure.
— niobique....	215	*oxychlorure* + chlorure
— tantalique...	250	Chlorure.
— silicique	pas d'attaque	
Zircone.............	400	Chlorure.
Anhydride borique....	pas d'attaque	
Bioxyde d'étain.......	398	Tétrachlorure.
Anhydride titanique...	430	Chlorure.
Oxyde de baryum.....	330	»
— strontium...	310	»
— calcium.....	310	»
— cérium	350	»
— lanthane ...	330	»
— néodyme....	320	»
— praséodyne..	250	Chlorure.
— samarium...	250	»
— thorium.....	420	*Chlorure* + oxychlorure
— glucinium...	400	Chlorure.
— magnésium..	390	»
— zinc........	400	»
— cadmium....	380	»
— aluminium..	390	»
— cobalt......	550	»
— nickel......	550	»
— fer.........	235	»
— manganèse..	400	»
— chrome.....	580	»
Anhydride molybdique.	510	Pentachlorure.
— tungstique..	560	Oxychlorure.
Oxyde d'uranium.....	360	*Tétra* + pentachlorure.

4° La facilité avec laquelle la glucine se transforme en chlorure nous a permis de préparer un échantillon très pur de chlorure de glucinium, avec lequel nous avons pu déterminer de nouveau le point de fusion de ce composé qui a été trouvé voisin de 445°.

5° Cette action chlorurante du tétrachlorure de carbone a été étendue à un certain nombre de composés oxydés naturels et nous avons ainsi trouvé quelques applications analytiques intéressantes, parmi lesquelles:

Le dosage de la silice libre dans les bauxites.

L'attaque facile de l'argile et le dosage de la silice libre dans un mélange de sable et d'argile.

L'analyse rapide du wolfram avec séparation immédiate et quantitative du tungstène et du fer d'avec les autres éléments.

Le dosage de la silice libre dans les minerais de fer.

Il apparaît nettement dans le cours de ces recherches que le tétrachlorure de carbone peut rendre de réels services dans l'analyse des minéraux.

6° L'étude particulière de quelques silicates nous a permis de constater que pour les silicates anhydres l'attaque est d'autant plus difficile que leur teneur en silice est plus élevée. Pour les silicates hydratés, elle peut être totale si les chlorures formés sont volatils; dans le cas de chlorure fixe englobant la masse, l'attaque n'est que rarement complète.

7° L'action sur les composés non oxygénés ne se différencie pas de celle du chlore, car le tétrachlorure de carbone n'intervient qu'après sa décomposition pyrogénée. Cependant, dans ce cas, la vapeur de tétrachlorure non décomposée, sans action sur le minéral considéré, peut servir à rechercher et à doser les produits d'oxydation qui peuvent l'accompagner. Nous avons ainsi reconnu la présence d'oxyde de molybdène dans la molybdénite.

En terminant, nous tenons à faire observer que le

sujet qui nous avait été donné est loin d'être complètement épuisé et l'ensemble des essais que nous avons faits, montre nettement que l'emploi du tétrachlorure de carbone comme réducteur et chlorurant est susceptible d'applications nombreuses en analyse et tout particulièrement dans l'étude des minéraux. Nous espérons qu'il nous sera possible de poursuivre plus tard nos recherches dans cette voie.

Vu, bon à imprimer.
Le Président de la thèse,
GAUTIER

Vu :
Le Directeur de l'Ecole
L. GUIGNARD

Vu et permis d'imprimer :
Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris,
L. LIARD.

TABLE DES MATIERES

SECONDE PARTIE

Action du tétrachlorure de carbone sur les composés naturels.

Chapitre IV

Minéraux oxydés.

MAYENNE, IMPRIMERIE DE CHARLES COLIN